

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-241656

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

H01M 2/18

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 09-046499

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1997

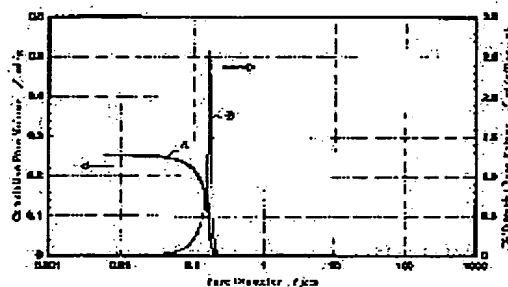
(72)Inventor : OKI SHUNSUKE  
YAMASHITA MASAYA

(54) BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery which is superior quick discharge characteristics and capable of significantly expecting capacitor improvement in a same volume.

SOLUTION: A separator, consisting of an insulation material particle aggregated layer in which insulation substance particles are coupled with a binder is fixed to active material layers of a positive electrode and/or a negative electrode. A distribution in size of voids between insulation material particles of this insulation material particle aggregated layer is a dimension in which a peak diameter of a differential void capacity curve (curve B) at the void capacity reference is generated at ranges of 0.05 micrometers or more and 0.5 micrometers or less.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-241656

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 0 1 M 2/16

識別記号

F I  
H 0 1 M 2/16

M

P

2/18

2/18

Z

4/02

4/02

B

4/62

4/62

Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-46499

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月28日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 大木 俊介

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 山下 昌哉

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

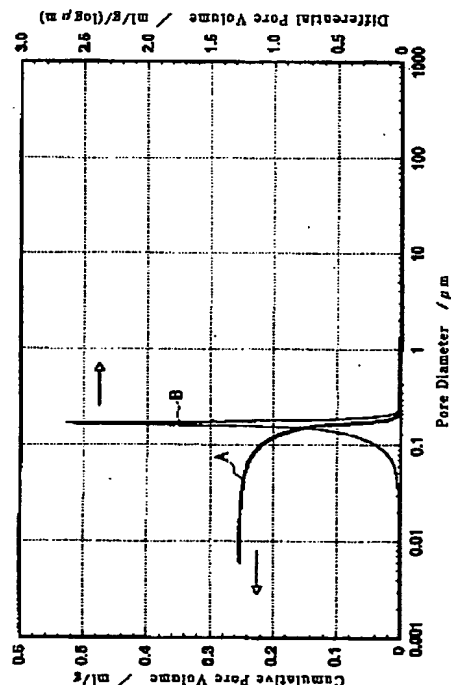
(74) 代理人 弁理士 森 哲也 (外2名)

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】急速放電特性に優れ、且つ同一体積での容量向上が大幅に期待できる電池を提供する。

【解決手段】正極および/または負極の活物質層に、絶縁性物質粒子がバインダーで結合された絶縁性物質粒子集合体層からなるセパレータを固定する。この絶縁性物質粒子集合体層の絶縁性物質粒子間にある空孔の大きさの分布は、空孔容積基準での微分空孔容積曲線(曲線B)のピーク直径が、0.05  $\mu\text{m}$ 以上0.5  $\mu\text{m}$ 以下の範囲に生じる分布である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極、負極、および両極間に介装されたセパレータで構成される電極板積層体を備えた電池において、正極活物質と負極活物質との間のセパレータは、正極活物質および負極活物質の少なくともいずれか一方に固定された絶縁性物質粒子集合体層からなり、この絶縁性物質粒子集合体層は、絶縁性物質粒子とこの絶縁性物質粒子同士を結合するバインダーとで構成され、絶縁性物質粒子間にある空孔の大きさの分布は、空孔容積基準での微分空孔容積曲線のピーク直径が、 $0.05\mu\text{m}$  以上  $0.5\mu\text{m}$  以下の範囲に生じる分布であることを特徴とする電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、特殊なセパレータを備えた電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型軽量化、多機能化、コードレス化の要求に伴い、高性能電池の開発が積極的に進められている。電池には、使い切りタイプの一次電池と、充電により繰り返し使用が可能な二次電池があり、前者の例としては、マンガン電池、アルカリマンガン電池等が挙げられ、改良を加えられながら広範囲に普及している。後者の例としては、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池等が挙げられるが、最近では、特に非水系電解液を用いるリチウムイオン二次電池が、高電圧、高容量、高出力でありながら重量が軽いため、大きな市場を築きつつある。

【0003】 このようなリチウムイオン二次電池では、一般に、金属箔に正極活物質層が被着された正極シートと金属箔に負極活物質層が被着された負極シートとを、セパレータを挟んで両活物質層が対向するようにして、巻回型、積層型、多数積層型、九十九折り型等の電極板積層体を作製し、電解液と共に密閉容器内に収納している。

【0004】 ここで、電解液としては、高電圧を達成するために非水系電解液（非水溶媒に電解質を溶解させたもの）を使用しているが、これは水系電解液よりもイオン伝導性が低いものである。

【0005】 また、セパレータとしては、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂製微多孔膜が用いられている。このような微多孔膜は、例えば、特開平 3-105851 号公報に記載されているように、ポリオレフィン系樹脂を含む組成物を溶融させてシート状に押出成形した後、ポリオレフィン系樹脂以外の物質を抽出除去して微細な空孔を内部に形成し、このシートを延伸することにより製造される。

【0006】 このようなセパレータは単独で扱う必要があるため、セパレータの厚さをある程度以上薄くすることはできない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、このようなリチウムイオン二次電池は、イオン伝導性に劣る非水系電解液を使用しているため、大電流での放電特性（急速放電特性）に物足りないという問題点がある。さらに、リチウムイオン二次電池のように、正極、セパレータ、負極からなる単位電池層が多数積層または巻回されているタイプの電池では、セパレータの厚さをある程度以上薄くできないことによって、同一体積の電池缶に収納可能な単位電池層の長さが制限されるため、同一体積での電池容量の向上には限界がある。

【0008】 本発明は、このような点に着目してなされたものであり、急速放電特性に優れ、且つ同一体積での容量向上が大幅に期待できる電池を提供することを課題とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するために、本発明者等は、セパレータの厚さが従来より薄く、且つその構造が 3 次元網目空隙構造を有していれば良いと考え、絶縁性物質粒子同士がバインダーで結合された絶縁性物質粒子集合体層を電極上に固定して、これをセパレータとして機能させることを試みた。その結果、絶縁性物質粒子集合体層の絶縁性物質粒子間に生じる空孔の大きさの分布において、前述の課題を解決し、且つ電池の組立時の作業性の観点も適切な範囲があることを見いだし、本発明を完成させた。

【0010】 すなわち、本発明は、正極、負極、および両極間に介装されたセパレータで構成される電極板積層体を備えた電池において、正極活物質と負極活物質との間のセパレータは、正極活物質および負極活物質の少なくともいずれか一方に固定された絶縁性物質粒子集合体層からなり、この絶縁性物質粒子集合体層は、絶縁性物質粒子とこの絶縁性物質粒子同士を結合するバインダーとで構成され、絶縁性物質粒子間にある空孔の大きさの分布は、空孔容積基準での微分空孔容積曲線のピーク直径が、 $0.05\mu\text{m}$  以上  $0.5\mu\text{m}$  以下の範囲に生じる分布であることを特徴とする電池を提供する。

## 【0011】 セパレータ（絶縁性物質粒子集合体層）

は、絶縁性物質粒子が膜厚方向に複数個配置されているものであってもよいし、絶縁性物質粒子が膜面内に密に配置されていれば膜厚方向には一つのみが配置されているものであってもよい。

【0012】 絶縁性物質粒子集合体層を構成する絶縁性物質粒子は、無機物であってもよいし、有機物であってもよい。無機物の絶縁性物質粒子としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、および  $\text{TiO}_2$  等の酸化物、ゼオライト、 $\text{BN}$ 、 $\text{AlN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、および  $\text{B}_3\text{N}_2$  等の窒化物、炭化ケイ素（ $\text{SiC}$ ）、ジルコン

( $ZrSiO_4$ )、 $MgCO_3$  および  $CaCO_3$  等の炭酸塩、 $CaSO_4$  および  $BaSO_4$  等の硫酸塩、磁器の一種であるステアタイト ( $MgO \cdot SiO_2$ )、フォルステライト ( $2MgO \cdot SiO_2$ )、コージェライト ( $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ) 等の各種無機物粒子が挙げられる。

【0013】有機物の絶縁性物質粒子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸エステル、ポリテトラフルオロエチレンおよびポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、ケイ素樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレンオキサイドおよびポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル樹脂、エポキシ樹脂、アセタール樹脂、AS樹脂、ABS樹脂等の樹脂粒子が挙げられる。

【0014】これらの絶縁性物質粒子のうち、酸化物粒子や樹脂粒子が好ましく、特に酸化物粒子が好ましい。セパレータの膜厚は、特に限定されないが、例えば  $30\mu m$  以下、好ましくは  $10\mu m$  以下とする。すなわち、このセパレータは、絶縁性物質粒子集合体層として正極活物質および負極活物質の少なくともいずれか一方に固定されており、単体で取り扱う必要がないため、膜厚を極端に薄くすることができる。

【0015】絶縁性物質粒子集合体層を固定する方法としては、絶縁性物質粒子とバインダーとを溶媒に分散し、これを正極活物質層および/または負極活物質層の表面に均一に塗布した後、溶媒を蒸発させる方法がある。

【0016】この場合に使用可能なバインダーとしては、ラテックス（例えば、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス）、セルロース誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩）、フッ素ゴム（例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとテトラフルオロエチレンとの共重合体）、およびフッ素樹脂（例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン）等が挙げられる。これらのうち、フッ素ゴムやフッ素樹脂等のフッ素系バインダーが好ましい。

【0017】また、溶媒としては、酢酸エチル、2-エトキシエタノール（エチレングリコールモノエチルエーテル）、N-メチルピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、テトラヒドロフラン（THF）、水等が挙げられる。

【0018】ここで、空孔容積基準での微分空孔容積曲線について図1を用いて説明する。図1の曲線Aは、空孔の直径を横軸とし、大きい側から順に当該直径までの

大きさの空孔の容積を加算した値（空孔容積加算値）を縦軸とした空孔容積曲線であり、この曲線Aの空孔容積加算値を空孔直径で微分して得られた曲線Bが、微分空孔容積曲線である。

【0019】微分空孔容積曲線は、水銀ポロシメーターを用いて空孔容積加算値を測定し、空孔直径による微分を行うことで得ることができる。また、電子顕微鏡で全ての空孔の直径を測定し、この測定値を用いて空孔容積加算値を算出し、これを空孔直径で微分することによって得ることもできる。

【0020】本発明では、絶縁性物質粒子間にある空孔の大きさの分布を、この微分空孔容積曲線のピーク直径が  $0.05\mu m$  以上  $0.5\mu m$  以下の範囲に生じる分布とする。このような分布とするためには、絶縁性物質粒子として、50%平均粒子径 ( $D_{50}$ ) が  $0.1 \sim 0.3\mu m$  であるものを使用することが好ましい。また、バインダーの量は、体積比で絶縁性物質粒子の  $1/500 \sim 3/5$  となるようにすることが好ましく、より好ましくは  $1/500 \sim 1/2$ 、さらに好ましくは  $1/500 \sim 1/5$  とする。

【0021】微分空孔容積曲線のピーク直径が  $0.05\mu m$  未満であると、組立時に、電解液が浸透し難くなる。また、高電流の負荷時に抵抗が高くなって電池特性が低下する。反対に、 $0.5\mu m$  を超えると、絶縁性物質粒子集合体層を薄膜化したときにピンホールが生じやすくなって絶縁特性が低下する。

【0022】前記空孔の大きさの分布は、前記ピーク直径が  $0.08\mu m$  以上  $0.3\mu m$  以下の範囲にあることが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態としては、例えば、図2に示す電池層10を単位に、電極およびセパレータが捲回されている電極板積層体を電池缶に収納し、この電池缶内に非水系電解液を封入した、円筒型リチウムイオン二次電池が挙げられる。

【0024】リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、リチウムをイオン状態で収蔵・放出可能な  $Li_xCoO_2$  ( $0 < x \leq 1.1$ )、 $Li_xNiO_2$  ( $0 < x \leq 1.1$ )、 $Li_xNiyCo_{(1-y)}O_2$  ( $0 < x \leq 1.1$ ,  $0 < y < 1$ )、 $Li_xMn_2O_4$  ( $0 < x \leq 1.5$ ,  $1.66 < y \leq 2$ ) 等のリチウム複合金属酸化物が挙げられる。

【0025】リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、リチウムをイオン状態で収蔵・放出可能な、コークス、グラファイト、非晶質カーボン等の炭素質材料、 $SnO \cdot SiO_2$  等の金属酸化物が挙げられる。

【0026】リチウムイオン二次電池の非水電解液としては、例えば、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $CF_3SO_3Li$ 、 $(CF_3SO_2)_2N \cdot Li$ 、 $LiPF_6$  等の電解質を、単独でまたは2種以上組み合

わせて有機溶媒に溶解したものを使用することができる。

【0027】非水電解液の有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等が挙げられ、いずれかが単独でまたは2種以上を混合して（例えば、誘電率の高い溶媒と粘度の低い溶媒との混合溶媒が）使用される。

【0028】電池層10は、アルミニウムからなる集電体箔11aの片面に、リチウム含有複合酸化物を含む材料が正極活物質層11bとして塗布された正極11と、銅からなる集電体箔12aの片面に、炭素粒子を含む材料が負極活物質層12bとして塗布された負極12と、正極活物質層11bと負極活物質層12bとの間に介装されたセパレータ（絶縁性物質粒子集合体層）13A、13Bと、正負の集電体箔11a、12aの間に介装される絶縁膜14とで構成されており、セパレータ13Aは正極活物質層11bの表面に、セパレータ13Bは負極活物質層12bの表面にそれぞれ固定されている。

【0029】そして、図3に示すような、正極11にセパレータ13Aが固定された正極帯状体1と、図4に示すような、負極12にセパレータ13Bが固定された負極帯状体2を下記の方法で作製し、これらを両セパレータ13A、13Bが向かい合うようにするとともに、両集電体箔11a、12a間に絶縁膜14が配置されるようにし、さらに正極側を外側にして捲回することにより電極板積層体を作製することができる。

【0030】以下、本発明の実施形態を具体的な実施例を用いて説明する。絶縁性物質粒子として、粒径分布が異なる下記の7種類のA1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体を用意した。また、バインダーとして、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）の粉体（呉羽化学工業（株）製）を、溶媒としてN-メチルピロリドン（NMP）を用意した。

<A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉体>

No. 1 : D50 = 5.0 μm

No. 2 : D50 = 3.0 μm

No. 3 : D50 = 2.0 μm

No. 4 : D50 = 0.7 μm

No. 5 : D50 = 0.5 μm

No. 6 : D50 = 0.2 μm

No. 7 : D50 = 0.013 μm

各A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とPVDFを、重量比で100 : 5となるように粉体状態のまま混合し、それにNMPを加えてさらに混合し、固形分率56.8重量%のスラリーを得た。

【0031】このスラリーをアルミ製カップに入れ、150℃で1時間乾燥させて固形物とし、これを砕いて一

辺が5mm程度の小片にした。この小片を水銀ポロシメーターにかけて空孔容積基準での微分空孔容積曲線を得、この曲線からピーク直径を読み取った。

【0032】また、このスラリーをドクターブレードを用いて銅箔上に各種厚さで塗布し、120℃で15分乾燥した。これにより、均一に塗布できる最小厚さ（乾燥後の厚さ）を調べた。

【0033】また、以下のようにして円筒型リチウムイオン二次電池を作製し、その電池特性を調べた。先ず、図2に示す電池層10を単位とする電極板積層体を作製した。

#### ①正極帯状体の作製

先ず、正極活物質としてLiCoO<sub>2</sub>、フィラーとしてリン片状グラファイトおよびアセチレンブラック、バインダーとしてフッ素ゴムを用意した。

【0034】これらを、LiCoO<sub>2</sub> : リン片状グラファイト : アセチレンブラック : フッ素ゴム = 100 :

2.5 : 2.5 : 1.96（重量比）となるように、酢酸エチルと2-エトキシエタノールの混合溶媒（体積比で、酢酸エチル : 2-エトキシエタノール = 1 : 3）中に添加し、混合することによりペースト状にした。

【0035】このペーストを、厚さ15 μmのアルミニウム箔（集電体箔）11a上に塗布し、乾燥した後にプレスを施することにより、厚さ87 μmの正極活物質層11bを形成した。

【0036】次に、前述の各スラリーを、この正極活物質層11bの上にダイコーターを用いて均一に塗布し、これを120℃の乾燥炉中で2分間乾燥することにより、絶縁性物質粒子集合体層からなるセパレータ13Aを正極活物質層11bの上に固定して、正極帯状体1を作製した。セパレータ13Aの厚さは、使用したA1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>毎に、No. 6以外は前述の均一に塗布できる最小厚さとし、No. 6は10 μmとした。

#### ②負極帯状体の作製

先ず、負極活物質として、メソフェーズピッチカーボンファイバーグラファイトおよびリン片状グラファイトを用意した。分散剤としてカルボキシメチルセルロースを、バインダーとしてラテックスを用意した。

【0037】これらを、メソフェーズピッチカーボンファイバーグラファイト : リン片状グラファイト : カルボキシメチルセルロース : ラテックス = 90 : 10 : 1.4 : 1.8（重量比）となるように、精製水中に添加し、混合することによりペースト状にした。

【0038】このペーストを、厚さ12 μmの銅箔（集電体箔）12a上に塗布し、乾燥した後にプレスをして、厚さ81 μmの負極活物質層12bを形成した。次に、前述の各スラリーを、この負極活物質層12bの上にダイコーターを用いて均一に塗布し、これを120℃の乾燥炉中で2分間乾燥することにより、厚さ12 μmの絶縁性物質粒子集合体層からなるセパレータ13Bを

負極活物質層12bの上に固定して、負極帯状体2を作製した。セパレータ13Bの厚さは、使用したA12O<sub>3</sub>毎に、No. 6以外は前述の均一に塗布できる最小厚さとし、No. 6は10 $\mu$ mとした。

【0039】これらの帯状体1, 2を、両セパレータ13A, 13Bを向かい合わせ、両集電体箔11a, 12a間に絶縁膜14を介装し、さらに正極側を外側にして捲回することにより電極板積層体を作製した。絶縁膜14としては、厚さ12 $\mu$ mのポリプロピレン膜を用いた。

【0040】このようにして、幅38.75mmの正極帯状体1と幅40.25mmの負極帯状体2が所定長さで捲かれた電極板積層体を作製し、下記の組成の電解液を用い、電池缶サイズが直径17mm、高さ5cmであるリチウムイオン二次電池を組み立てた。ここで、電極板積層体として捲かれた正極帯状体1および負極帯状体2の長さは、使用したセパレータの厚さに応じて異なる。

【0041】また、従来例として、正負両方の活物質層11b, 12bに絶縁性物質粒子集合体層からなるセパレータ13A, 13Bを固定しないで、両活物質層11b, 12bの間にセパレータとして従来のリチウムイオン二次電池で使用されているポリエチレン製微多孔膜を配置し、これ以外の点はすべて前記と同様にしてリチウムイオン二次電池を組み立てた (No. 8およびNo. 9)。

【0042】No. 8は厚さ25 $\mu$ mのポリエチレン製微多孔膜を使用し、No. 9は厚さ34 $\mu$ mのポリエチレン製微多孔膜を使用した。これらの電池を用い、下記の条\*

\*件で充放電サイクル試験を行った。

<電解液の組成>

電解質: LiPF<sub>6</sub>

溶媒: エチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) を、EC: DEC = 1: 1 (体積比) で混合したもの。

【0043】電解質濃度: 1.0mol/l

<充放電条件>

充電:

10 1サイクル目

上限電圧4.2V、電流密度1.0mA/cm<sup>2</sup>で、トータル6時間の定電流定電圧充電

2サイクル目以降

上限電圧4.2V、電流密度3.0mA/cm<sup>2</sup>で、トータル3時間の定電流定電圧充電

放電:

14サイクルまで

電流密度1.5mA/cm<sup>2</sup>で、終止電圧2.7Vまでの定電流放電

20 15サイクル目

電流密度9.0mA/cm<sup>2</sup>で、終止電圧2.7Vまでの定電流放電

そして、1サイクル目の放電容量 (電池容量) と、14サイクル目と15サイクル目との間の放電放電容量の変化率 (%) を調べた。この値が、負の方向に大きいほど、電池特性が悪いことを示す。

【0044】以上の結果を下記の表1に示す。

【0045】

【表1】

| No. | ピーク直径<br>( $\mu$ m) | 最小均一塗布<br>厚 ( $\mu$ m) | セパレータ<br>厚 ( $\mu$ m) | 電池容量<br>(mAh) | 14→15サイクル放電<br>容量変化率(%) |
|-----|---------------------|------------------------|-----------------------|---------------|-------------------------|
| 1   | 0.534               | 30                     | 60                    | 620           | —                       |
| 2   | 0.486               | 16                     | 32                    | 740           | -10.7                   |
| 3   | 0.295               | 10                     | 20                    | 840           | -7.5                    |
| 4   | 0.197               | 10                     | 20                    | 840           | -8.3                    |
| 5   | 0.083               | 10                     | 20                    | 840           | -9.1                    |
| 6   | 0.055               | 8                      | 20                    | 840           | -10.9                   |
| 7   | 0.042               | —                      | —                     | —             | —                       |
| 8   | —                   | —                      | 25                    | 780           | -11.0                   |
| 9   | —                   | —                      | 34                    | 720           | -13.6                   |

【0046】この結果から分かるように、微分空孔容積曲線のピーク直径が0.05 $\mu$ m以上0.5 $\mu$ m以下の範囲にあるNo. 2~No. 6は、従来より使用されているセパレータ (No. 9) の厚さ (34 $\mu$ m) より薄い30

$\mu$ m以下の膜厚で均一に塗布することができた。そのため、No. 9との比較において、電池缶内に収納された単位電池層の長さが長くなり、電池容量が大きくなるとともに放電容量変化率も小さく抑えられた。

【0047】特に、微分空孔容積曲線のピーク直径が  $0.08\mu\text{m}$  以上  $0.3\mu\text{m}$  以下の範囲にある No. 3～No. 5 は、スラリーの塗布性が良く、 $20\mu\text{m}$  以下の厚さで均一に塗布することができた。すなわち、従来から使用されている最も薄いセパレータ (No. 8) の厚さ ( $25\mu\text{m}$ ) より薄い膜厚のセパレータを得ることができた。これにより、従来の電池より電池缶内に収納された単位電池層の長さが長くなり、電池容量の増大効果および放電容量変化率の低減効果も大きかった。

【0048】なお、No. 6 は、No. 3～5 と同等以上に薄いセパレータが得られたが、スラリーの塗布性および安定性は No. 3～5 より良くないものであった。これに対して、微分空孔容積曲線のピーク直径が  $0.05\mu\text{m}$  以上  $0.5\mu\text{m}$  以下の範囲外にある No. 1 は均一に薄く塗布することができず、No. 7 は、スラリーの塗布性が悪く、均一に塗布することができなかった。

【0049】なお、前記実施形態では、絶縁性物質粒子集合体層からなるセパレータを、正極活物質層 11b と負極活物質 12b の両方に固定しているが、いずれか一方のみに固定してもよい。

【0050】また、前記実施形態では、正極および負極とも、集電体箔の片面のみに活物質層を形成し、その活物質層の上に絶縁性物質粒子集合体層を形成しているため、正負の集電体箔間に絶縁膜 14 を介装している。しかしながら、本発明の電池はこのような構成に限定されず、図 5 に示すように、正極および負極とも集電体箔 11a、12a の両面に活物質層 11b、12b を形成し、正極の両活物質層 11b の上に絶縁性物質粒子集合体層 13 を固定してもよく、このようにすれば正負の集電体箔同士が接触しないため、図 2 の場合のように絶縁膜 14 を介装する必要がなくなる。また、図 6 に示すように、負極の活物質層 12b の上に絶縁性物質粒子集合体層 13 を固定してもよい。

【0051】また、図 7 に示すように、正極および負極とも集電体箔 11a、12a の両面に活物質層 11b、12b を形成し、正極および負極とも両活物質層 11b、12b の上に絶縁性物質粒子集合体層 13A、13B を固定してもよい。

【0052】また、前記実施形態では、捲回型の電極板積層体を有する電池について述べているが、これに限定されず、本発明は、単純積層型や九十九折り型等の従来

より公知である他の構造の電極板積層体を有する電池についても適用可能である。

【0053】また、前記実施形態においては、リチウムイオン二次電池について説明したが、本発明は、これ以外の非水電解液を用いる二次電池および一次電池、水溶液を電解液とする二次電池および一次電池についても適用可能である。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、急速放電特性に優れ、且つ同一体積での容量向上が大幅に期待できる有用な電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】空孔容積基準での微分空孔容積曲線 (A) を示すグラフである。

【図 2】本発明の電池の一実施形態であるリチウムイオン二次電池について、その電極板積層体の単位となる電池層を示す断面図である。

【図 3】前記電池層を構成する正極帯状体を示す断面図である。

【図 4】前記電池層を構成する負極帯状体を示す断面図である。

【図 5】別の実施形態に相当する電池層を示す断面図である。

【図 6】別の実施形態に相当する電池層を示す断面図である。

【図 7】別の実施形態に相当する電池層を示す断面図である。

【符号の説明】

1 正極帯状体

2 負極帯状体

10 電池層

11 正極

11a 正極側の集電体箔

11b 正極活物質

12 負極

12a 負極側の集電体箔

12b 負極活物質

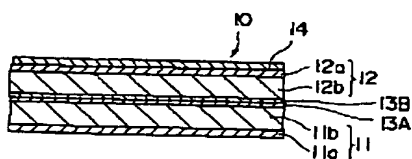
13 セパレータ (絶縁性物質粒子集合体層)

13A セパレータ (絶縁性物質粒子集合体層)

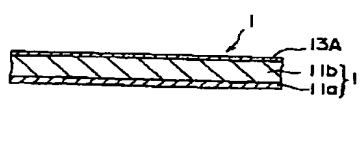
13B セパレータ (絶縁性物質粒子集合体層)

14 絶縁膜

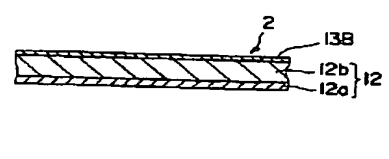
【図 2】



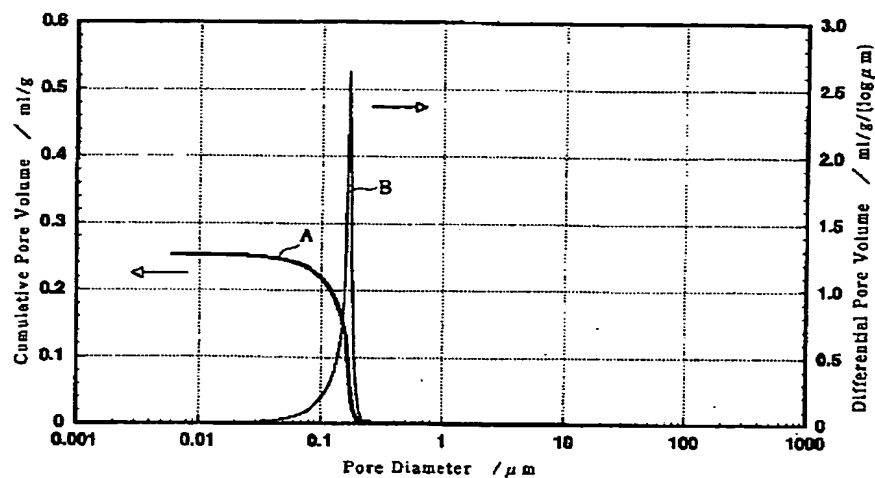
【図 3】



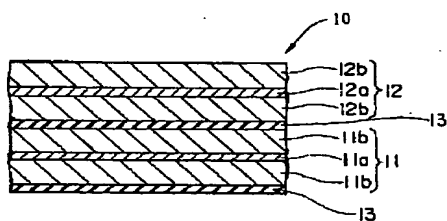
【図 4】



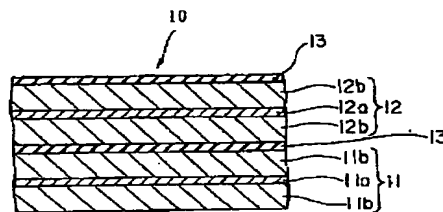
【図 1】



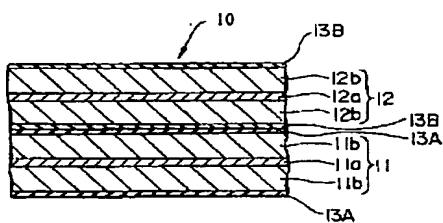
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
H 01 M 10/40

識別記号

F I  
H 01 M 10/40

Z